# Disulfide
## mit benachbarten Doppelbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

RICHARD HEYDER

AUS

DÜREN (Rheinland).

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

FREIBURG I. BR.
SPEYER & KAERNER
Universitätsbuchhandlung
1910.

Dekan:
**Prof. Dr. Neumann.**

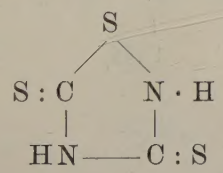
Referent:
**Prof. Dr. Gattermann.**

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

# I. Phenylsenföloxyd und seine Spaltungsprodukte bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und von Kalilauge.

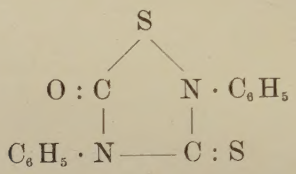
Freund und Bachrach[1] haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl in Gegenwart von 96%igem Alkohol ein Oxydationsprodukt $(C_6H_5NCS)_2O$ entsteht.

Dieser Stoff liefert bei der Einwirkung von Anilin Schwefel und Triphenylmonothiobiuret. Da eine ähnliche Reaktion von der Persulfocyansäure bekannt war, welche mit Anilin Schwefel und Phenyldithiobiuret liefert, schlossen Freund und Bachrach mit Recht, daß dem Phenylsenföloxyd eine Konstitutionsformel zukommen müsse, die der der Persulfocyansäure analog sei. Die Formel der Persulfocyansäure schrieb man damals aber

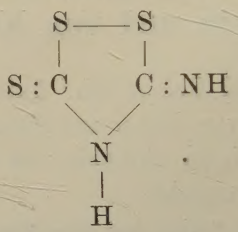


[1] Lieb. Annal. 285, 163.

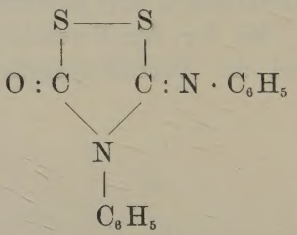
Demgemäß formulierten Freund und Bachrach ihr Phenylsenföloxyd folgendermaßen:



Hantzsch und Wolvekamp[1] haben aber später gezeigt, daß der Persulfocyansäure eine andere Formel, nämlich die folgende, zukommt:



Hantzsch und Wolvekamp[2] haben auch den Schluß gezogen, daß nunmehr auch dem Phenylsenföloxyd die analoge Formel



zuzuschreiben sei.

---

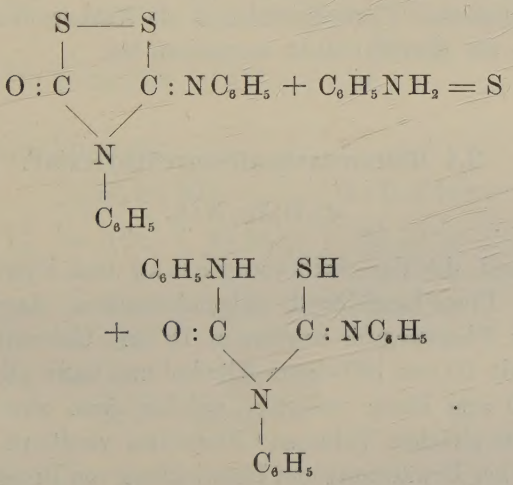
[1] Lieb. Annal. 331, 278.

[2] l. c.

Nach dieser neuen Formulierung sind sowohl die Persulfocyansäure als auch insbesondere das Phenylsenföloxyd Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen, gehören also in die Reihe derjenigen Stoffe, für welche Fromm[1] eine Reihe neuer Spaltungsregeln aufgestellt hat. Diese Regeln bestehen darin, daß sich alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen durch Wasser, Alkalien oder Amine unter Abscheidung von elementarem Schwefel relativ leicht spalten lassen. Sie sind an der Persulfocyansäure, vielen ihrer Derivate und an manchen andern Verbindungen erprobt worden.

Vom Phenylsenföloxyd ist bis jetzt nur die eine obenerwähnte Beobachtung von Freund und Bachrach bekannt, welche mit den Regeln über die Spaltung der Disulfide in Einklang steht; nämlich die, daß das Phenylsenföloxyd mit Anilin zu Triphenylmonothiobiuret und Schwefel aufgespalten wird.

Diese Spaltung verläuft unter Zugrundlegung der neuen Formel nach folgendem Schema:



[1] Lieb. Annal. 348, 144.

Es schien nötig, die neue Formel des Phenylsenföloxyds durch andere Spaltungsversuche, etwa mit Phenylhydrazin und mit Alkali, zu stützen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Fromm habe ich diese Versuche, ebenso wie eine Reihe von Spaltungsversuchen an andern Disulfiden unternommen.

## Versuch zur Darstellung des Phenylsenföloxyds (Nebenprodukt).

Freund und Bachrach[1] haben nur ein Produkt beschrieben, welches sie bei der Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl in Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol erhalten haben, nämlich das obengenannte Phenylsenföloxydperbromid. Wie sich aber bei den Darstellungen dieser Verbindung zeigte, waren die Ausbeuten desselben verhältnismäßig gering, und bei einer nähern Untersuchung ergab sich, daß die Reaktion nach zwei Richtungen hin verläuft, so daß zwei Stoffe entstehen, von denen das Phenylsenföloxyd als Nebenprodukt, der andere als Hauptprodukt anzusehen ist.

## 2,4 Dibromcarbanilsäureäthylester.

$C_9H_9Br_2NO_2$.

Nach der Vorschrift von Freund und Bachrach[1] wurde Phenylsenföloxyd folgendermaßen dargestellt: 10 ccm Phenylsenföl werden in 10 ccm Chloroform gelöst, mit 10 ccm 96%igem Alkohol und dann allmählich mit 30 ccm Brom versetzt, welches man zweckmäßig mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt. Unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Bromwasser-

[1] Lieb. Annal. 285, 163.

stoffsäuredämpfen scheiden sich Kristalle ab, welche das Bromadditionsprodukt des Phenylsenföloxyds darstellen. Diese werden noch behufs Reinigung von überschüssigem Brom tüchtig mit Chloroform ausgewaschen, da sie sich in demselbem nicht lösen.

Die geringen Ausbeuten des Perbromids gaben nun Veranlassung, die abfiltrierten Chloroformlösungen näher zu untersuchen. Dabei fand sich nun, daß in ihnen reichlich ein zweites Produkt enthalten war. Beim Verdunsten dieser Lösungen hinterblieb eine verhältnismäßig große Menge einer kristallinischen Substanz, welche mit Wasser ausgewaschen und mehreremale zur Entfernung des beigemengten Schwefels aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Rein bildet der neue Stoff weiße, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 103°.

Wie sich aus den Analysen ergibt, kommt der Verbindung die Formel $C_9H_9Br_2NO_2$ zu.

0,1166 g ergaben 0,1442 g $CO_2$ und 0,0321 g $H_2O$.
0,2750 g ergaben 10,1 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.
0,1215 g ergaben 0,1412 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_9Br_2NO_2$:

| | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 | 33,44 % | 33,72 % |
| $H_9$ | = 9 | 2,78 % | 3,08 % |
| $Br_2$ | = 160 | 49,54 % | 49,45 % |
| N | = 14 | 4,33 % | 4,08 % |
| $O_2$ | = 32 | 9,91 % | |
| | 323 | 100,00 % | |

## 2,4 Dibromcarbanilsäuremethylester.

$C_8H_7Br_2NO_2$.

Aus den Analysen der oben genannten Verbindung erschien es nicht ersichtlich, wie sie aus dem Phenylsenföl, welches ja nur 7 Kohlenstoffatome im Molekül besitzt, entstanden sein konnte. Es lag aber die Möglichkeit vor, daß der Äthylalkohol sich an der Reaktion beteiligt haben konnte. War dies der Fall, und nahm man nun statt Äthylalkohol etwa Methylalkohol, so mußte eine Verbindung entstehen, die sich von der obigen um die Gruppe $CH_2$ unterschied, was durch die Analyse festgestellt werden konnte.

Zu diesem Zweck wurde also die Reaktion nach Freund wiederholt mit dem Unterschied, daß zu dem Phenylsenföl wäßriger Methylalkohol hinzugegeben wurde. In der Tat erhielt man hier neben dem Perbromid des Phenylsenföloxyds ein analoges Produkt aus der Chloroformlösung. Dasselbe bildet rein auch weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 96° und, wie sich aus den Analysen ergibt, unterscheidet es sich von der Verbindung vom Schmelzpunkt 103° tatsächlich um eine $CH_2$-Gruppe.

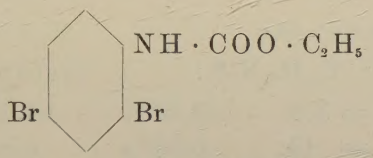
0,1040 g ergaben 0,1190 g $CO_2$ und 0,0258 g $H_2O$.
0,1879 g ergaben 8,5 ccm N bei 29° und 737 mm Druck.
0,1066 g ergaben 0,1297 g AgBr.

Berechnet für:

| | $C_8H_7Br_2NO_2$; | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | = 96 | 31,07 % | 31,21 % |
| $H_7$ | = 7 | 2,27 % | 2,77 % |
| $Br_2$ | = 160 | 51,78 % | 51,78 % |
| N | = 14 | 4,53 % | 4,76 % |
| $O_2$ | = 32 | 10,35 % | |
| | 309 | 100,00 % | |

Augenscheinlich ist die vorliegende Verbindung mit dem von Hentschel[1] dargestellten 2,4 Dibromcarbanilsäuremethylester vom Schmelzpunkt 96,5° identisch. Hentschel hat aus diesem Ester durch Verseifung gewöhnliches (1, 2, 4) Dibromanilin vom Schmelzpunkt 79,4° und daraus eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 145° erhalten. Die angegebenen Reaktionen wurden auch mit unsern Produkten angestellt und die Schmelzpunkte mit denen Hentschels übereinstimmend gefunden.

Somit hat sich ergeben, daß bei der Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl in Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol nicht nur ein Bromadditionsprodukt des Phenylsenföloxyds entsteht, sondern außerdem der 2,4 Dibromcarbanilsäureäthylester entsprechend der Formel:




Man kann sogar sagen, daß diese Esterbildung die Entstehung des Senföloxyds so sehr beeinträchtigt, daß sie als Hauptreaktion angesprochen werden kann, ein Umstand, der für Gewinnung genügenden Ausgangsmaterials zu unseren Reaktionen unangenehm ins Gewicht fiel. Im übrigen ist es auch nicht gelungen, durch Abändern der Bedingungen, insbesondere durch niedrige Temperatur, andere Resultate zu erhalten.

**Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylsenföloxyd.**

In Übereinstimmung mit Freund und Bachrach läßt sich aus dem Perbromid des Phenylsenföloxyds die Base selbst erhalten.

Ein Molekulargewicht Phenylsenföloxyd wurde in

[1] J. pr. Ch. 34, 423.

wenig Alkohol gelöst, mit einem Molekulargewicht Phenylhydrazin versetzt und kurze Zeit unter Rückflußkühlung erhitzt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte. Beim Erkalten schied sich ein weißes Produkt aus, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol nadelförmige Kristalle bildet, die bei 176° schmelzen.

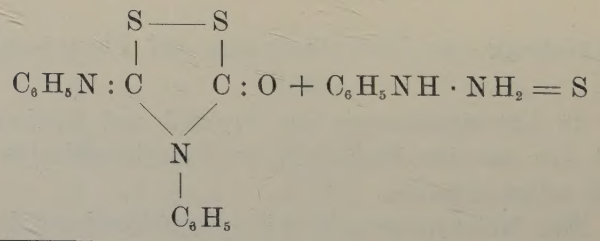
Wie sich aus den Analysen ergab, ist dies das von E. Fischer[1] dargestellte Diphenylthiosemicarbazid, für welches 176°—177° als Schmelzpunkt angegeben ist.

0,1434 g ergaben 0,3382 g $CO_2$ und 0,0710 g $H_2O$.
0,1099 g ergaben 17,6 ccm N bei 29° und 752 mm Druck.
0,1246 g ergaben 0,1213 g $BaSO_4$.

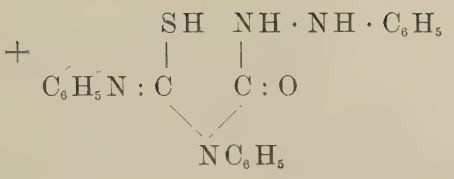
Berechnet für

| | $C_{13}H_{13}N_3S$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{13}$ = 156 | 64,20 % | 64,32 % |
| $H_{13}$ = 13 | 5,35 % | 5,54 % |
| $N_3$ = 42 | 17,28 % | 17,02 % |
| S = 32 | 13,17 % | 13,37 % |
| 243 | 100,00 % | |

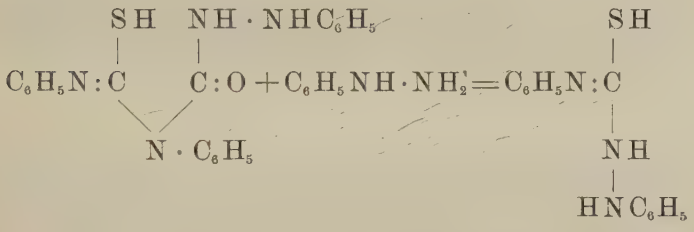
Der tatsächliche Verlauf der Reaktion widerspricht keineswegs den Regeln über die Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Nach diesen Regeln hätte die Reaktion gemäß der folgenden Gleichung verlaufen sollen:

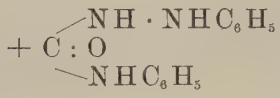


[1] Lieb. Annal. d. Ch. 190, 122.



Dies ist auch offenbar der Fall gewesen; indessen hat das Phenylhydrazin augenscheinlich weiter spaltend auf das erste Reaktionsprodukt eingewirkt:





Es ist allerdings leider nur das eine Produkt isoliert worden; in der Mutterlauge desselben fanden sich unerfreuliche Produkte, welche entweder das gesuchte Diphenylsemicarbazid oder dessen Spaltungsprodukte enthielten. Dies ist um so weniger auffallend, als bei allen Reaktionen, bei denen Schwefel in Gegenwart von Phenylhydrazin abgespalten wird, der erstere auf das letztere unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak und unter Bildung von organischen Produkten einwirkt. Letztere verbleiben meist in der alkoholischen Mutterlauge und erschweren so die Isolierung etwaiger sonst in der Mutterlauge enthaltener Stoffe.

**Einwirkung von Kalilauge auf Phenylsenföloxyd.**

Es wurde zunächst versucht, Kalilauge in der Wärme auf Phenylsenföloxyd in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen, doch bildete sich hierbei lediglich ein schmieriges Produkt, aus welchem kein reiner Stoff isoliert werden konnte.

Löste man jedoch Phenylsenföloxyd in wenig Alkohol und gab zu der erkalteten Lösung konzentrierte Kalilauge, so schied sich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit sogleich ein flockiger, weißer Stoff aus, dessen Menge sich durch Zusatz von Wasser noch vermehrte. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligen Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol war er rein und zeigte den Schmelzpunkt 231—232°.

Merkwürdigerweise ist er schwefelfrei. Nach den Analysen erwies er sich als Diphenylharnstoff, für dessen Schmelzpunkt 235° angegeben ist[1].

0,0934 g ergaben 0,2516 g $CO_2$ und 0,0480 g $H_2O$.
0,1054 g ergaben 12,7 ccm N bei 23° und 746 mm Druck.

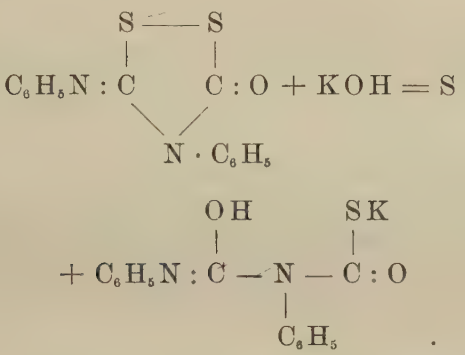
Berechnet für

| | $C_{13}H_{12}N_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{13}$ | = 156 | 73,58% | 73,47% |
| $H_{12}$ | = 12 | 5,66% | 5,76% |
| $N_2$ | = 28 | 13,21% | 13,26% |
| O | = 16 | 7,55% | |
| | 212 | 100,00% | |

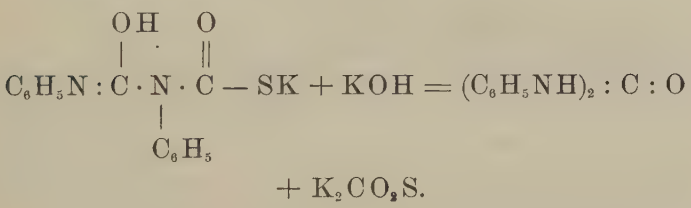
Die vom Diphenylharnstoff abfiltrierte alkalische Lösung enthielt außer einem geringen Anteil von diesem noch Schwefel in Gestalt von Polysulfiden.

[1] Weith, Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 9, 820.

Auch der Verlauf dieser Reaktion birgt keine Widersprüche gegen die Regeln von Fromm; denn hier dürfte die Kalilauge in erster Phase folgendermaßen gewirkt haben:



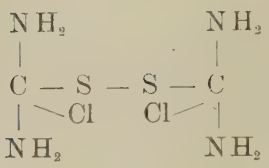
Es ist durchaus nicht auffallend, daß das in obiger Gleichung aufgeführte Produkt durch KOH unter Bildung von Diphenylharnstoff zerfällt.



## II. Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf Phenylthioharnstoff.

Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Thioharnstoff erhielt Claus[1] Verbindungen, die er in folgender Weise als Additionsprodukte von Halogen an Thioharnstoff auffaßte:

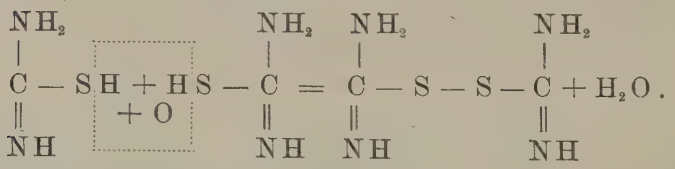
[1] Annal. d. Ch. 179, 135.



Von diesen Produkten, die er als Dischwefelharnstoff-Dichlorid oder Dibromid bezeichnete, gab er an, daß sie außerordentlich leicht durch schwaches Erwärmen mit Wasser, sowie durch Alkalien in der Weise zerfallen, daß Schwefel elementar abgespalten wird, Thioharnstoff, Cyanamid sowie Halogenwasserstoffsäure entsteht.

Auch Mc Gowan[1] erhielt diese Verbindungen durch Einwirkung von Trichlormethylsulfochlorid auf Thioharnstoff, wobei er für den leichten Zerfall derselben eine analoge Reaktion von Verneuil[2] angab, nach der das Diselenharnstoffdichlorid einen ähnlichen Zerfall in Selen, Selenharnstoff, Cyanamid und Salzsäure erleidet.

Später hat dann Storch[3] Oxydationsmittel in saurer Lösung wie Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat auf Thioharnstoff einwirken lassen und Produkte erhalten, die nach seiner Angabe folgendermaßen zustande gekommen sein sollen:



Diese Verbindung, die er in Form ihrer Salze erhielt, nannte er Carboamidoimidodisulfid und gab an,

---

[1] J. pr. Ch. 33, 188.
[2] Compt. rend. 100, 1296.
[3] Monatsh. f. Ch. XI, 452.

daß ihr salzsaures Salz mit dem von Claus und Mc Gowan oben erwähnten Stoff identisch sei, zumal es auch sehr leicht unter Abspaltung von Schwefel den obigen Zerfall erlitte.

Auch Maly[1] hat schon Thioharnstoff mit Kaliumpermanganat oxydiert, jedoch in neutraler Lösung, wobei er Harnstoff und $SO_3$ erhielt.

In neuerer Zeit haben dann Ira Remsen und Turner[2] durch Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf Thioharnstoff dasselbe Produkt erhalten wie Claus, Mc Gowan und Storch. Es ist dies insofern nichts neues, als Mc Gowan gezeigt hat, daß auch ein anderes Sulfosäurechlorid oxydierend auf Sulfoharnstoff einwirkt.

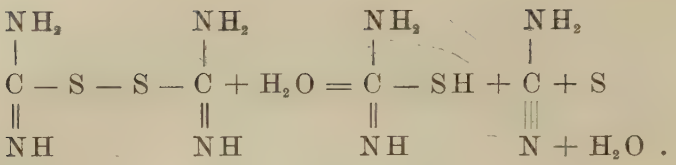
Ira Remsen und Turner haben sich anscheinend in Unkenntnis der Arbeit von Storch der alten Formulierung von Claus angeschlossen.

Nachdem durch die bereits im ersten Teil zitierten Untersuchungen von Fromm bekannt geworden ist, daß alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen den charakteristischen Zerfall unter Abscheidung von elementarem Schwefel erleiden, durfte es nicht mehr schwer fallen, zwischen den Formeln von Claus einerseits und von Storch andererseits zu entscheiden. Alle Autoren, die sich mit dem Dischwefelharnstoffdichlorid beschäftigt haben, geben übereinstimmend an, daß es durch Wasser oder Alkalien in Thioharnstoff, Cyanamid, Schwefel und Salzsäure zerfalle, und allein dieser Zerfall spricht dafür, daß hier ein Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen vorliegt, daß also der Stoff der von Storch angegebenen Formel entspricht

---

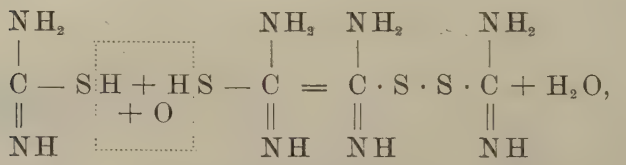
[1] Monatsh. f. Ch. XI, 278.

[2] Amer. Chem. Journ. 25, 190.



Nach der Ansicht von Storch ist die Verbindung das Dichlorhydrat einer Base; und auch gegen diese Ansicht ist durchaus nichts einzuwenden. Der Thioharnstoff ist in seiner tautomeren Form

ein Merkaptan und besitzt als solches schwach saure Eigenschaften. Wird das Merkaptan durch ein Oxydationsmittel in das Disulfid verwandelt

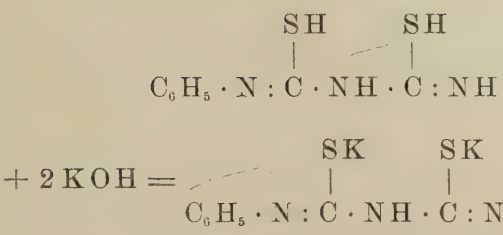


so gehen mit dem Sulfhydrylwasserstoff auch die sauren Eigenschaften vollständig verloren, und das Oxydationsprodukt, welches zwei primäre Aminogruppen enthält, wird zur zweisäurigen Base.

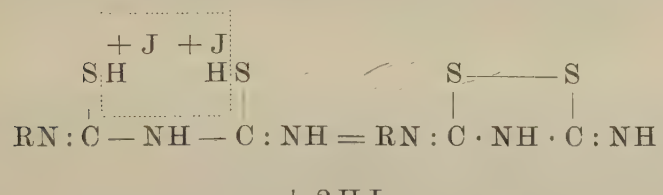
Dieser Vorgang ist keineswegs ohne Analogie. Phenyldithiobiuret löst sich nach den Angaben von Fromm[1] in seiner tautomeren Form in verdünntem Alkali zu einer Dinatriumverbindung auf:

---

[1] Lieb. Annal. 275, 20.



Demnach hat also auch Phenyldithiobiuret in der tautomeren Form deutlich saure Eigenschaften. Alle Dithiobiurete werden aber durch Oxydationsmittel, z. B. Jod, in Thiurete verwandelt:



und auch die Thiurete sind wiederum nicht mehr saurer, sondern basischer Natur und bilden in diesem Falle allerdings nur mit einem Säureäquivalent Salze.

Mit dieser Auffassung stimmt auch die obenerwähnte Beobachtung Malys überein, welcher berichtet hat, daß er Sulfoharnstoff durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (in Abwesenheit von Säuren) quantitativ in Harnstoff übergeführt habe.

Auch in diesem Fall dürfte der Sulfoharnstoff zunächst in sein basisches Oxydationsprodukt verwandelt worden sein. Ebenso wie die Thiurete dürfte dieses Oxydationsprodukt in Gestalt der freien Base weniger beständig sein als in Verbindung mit Säuren, und deshalb gleich während der Oxydation nach folgender Gleichung zerfallen:

$$HN:C\cdot S\cdot S\cdot C:NH + H_2O = S + HN:C\cdot OH$$
$$\quad\;|\qquad\quad|\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$\quad NH_2\qquad NH_2\qquad\qquad\qquad\qquad NH_2$$

$$+ HS\cdot C:NH$$
$$\qquad\quad|$$
$$\qquad NH_2$$

Es ist ganz klar, daß der nach der letzten Gleichung zurückgebildete Sulfoharnstoff alsbald wieder durch Permanganat in derselben Weise oxydiert, und daß das Oxydationsprodukt abermals wie oben gespalten wird; ebenso ist es nicht zu verwundern, daß der allmählich abgespaltene Schwefel jeweils vom Alkali aufgenommen und in den alkalischen Lösungen vom Permanganat oxydiert wird. So ist es durchaus erklärlich, daß nach den Beobachtungen Malys der Thioharnstoff ungefähr quantitativ durch Kaliumpermanganat in Harnstoff und Oxyde des Schwefels verwandelt wird.

Versuche, arylierte Thioharnstoffe zu oxydieren, sind verschiedentlich unternommen worden.

A. W. Hofmann[1] oxydierte Diphenylsulfoharnstoff mit Jod und erhielt dabei statt des erwarteten Disulfids nur Schwefel, Phenylsenföl und Triphenylguanidin.

D. S. Hector[2] versuchte ebenfalls Diphenylthioharnstoff zu oxydieren und zwar mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei er zu Miazthiolderivaten gelangte. Auch Hugershoff[3] gelangte zu ähnlichen Verbindungen durch Einwirkung von Brom auf Diphenylsulfoharnstoff.

Bei allen diesen Versuchen sind Reaktionsprodukte erhalten worden, die von den erwarteten Disulfiden ver-

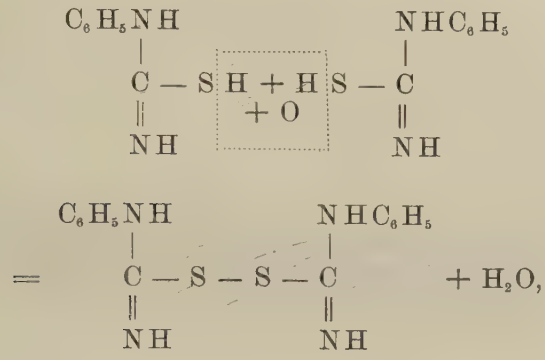
---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 455.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1176; 23, 357; 25, Ref. 799.

[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 3121.

schieden waren. Man kann annehmen, daß in allen diesen Fällen in erster Phase das zu erwartende Disulfid entstanden sei.



und daß ferner in allen diesen Fällen das neue Disulfid bereits während der Reaktion eine Spaltung durch Wasser, Alkalien oder Amine erlitten habe. Jedenfalls ist es noch in keinem Fall gelungen, das primäre hypothetische Oxydationsprodukt eines Arylsulfoharnstoffs zu isolieren.

In Anbetracht der Beobachtung von Ira Remsen und Turner, welche, wie erwähnt, gezeigt haben, daß der Sulfoharnstoff durch Toluolsulfochlorid so leicht in sein Disulfid oder dessen Salz übergeht, lag es nahe zu versuchen, ob man nicht im p-Toluolsulfochlorid ein mildes Reagenz vor sich habe, welches einen Arylsulfoharnstoff in das primäre Oxydationsprodukt, nämlich sein Disulfid verwandeln könne.

Dies ist nun leider nicht der Fall. p-Toluolsulfochlorid wirkt ebenso als Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd nach den Angaben von Hector und wie Brom nach den Ergebnissen von Hugershoff, und liefert komplizierte Umwandlungsprodukte des Arylthioharnstoffs neben elementarem Schwefel.

**Salzsaures Diphenyl-Diimino-Tetrahydromiazthiol.**

$C_{14}H_{12}N_4S + HCl$.

1 Molekül Phenylthioharnstoff wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 1 Molekül p-Toluolsulfochlorid in der Kälte versetzt. Nach kurzer Zeit, ehe sich Kristalle auszuscheiden beginnen, wird soviel Äther hinzugefügt, bis die dabei auftretende Trübung eben wieder verschwindet. Nach längerem Stehen, besonders über Nacht, scheiden sich an den Gefäßwandungen zuerst unreinere, später weiße, harte Kristalle ab, die abfiltriert und zur Reinigung mit Äther behandelt wurden. Da diese Kristalle noch elementaren Schwefel enthalten und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, werden sie zur Entfernung des Schwefels noch mit diesem gewaschen.

Die neue Verbindung zeigt darnach den Schmelzpunkt 229°—230°.

In der alkoholisch-ätherischen Lösung läßt sich viel elementarer Schwefel nachweisen.

Die Verbindung ist offenbar ein salzsaures Salz, welches sich sehr leicht in Wasser löst. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{14}H_{12}N_4S + HCl$.

0,1134 g ergaben 0,2277 g $CO_2$ und 0,0505 g $H_2O$.
0,1169 g ergaben 18,7 ccm N bei 20° und 748 mm Druck.
0,1735 g ergaben 0,0795 g AgCl und 0,1352 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| $C_{14}H_{12}N_4S + HCl$: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | = 168 | 55,17% | 54,76% |
| $H_{13}$ | = 13 | 4,27% | 4,98% |
| $N_4$ | = 56 | 18,39% | 17,92% |
| S | = 32 | 10,51% | 10,70% |
| Cl | = 35,5 | 11,66% | 11,33% |
| | 304,5 | 100,00% | |

**Diphenyl-Diimino-Tetrahydromiazthiol.**

$C_{14}H_{12}N_4S$.

Gießt man zu einer kalten alkoholischen Lösung des oben erwähnten Salzes Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, so scheiden sich weiße Kristalle ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 198° darstellen. Es ist dies die Base des oben genannten Salzes.

0,0930 g ergaben 16,6 ccm N bei 17° und 752 mm Druck.

0,1224 g ergaben 0,1062 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| | $C_{14}H_{12}N_4S$: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | = 168 | 62,69 % | |
| $H_{12}$ | = 12 | 4,48 % | |
| $N_4$ | = 56 | 20,90 % | 20,39 % |
| S | = 32 | 11,93 % | 11,91 % |
| | 268 | | |

Das Diphenyl-Diimino-Tetrahydromiazthiol wird durch Einwirkung von Formaldehyd in keiner Weise verändert.

Die Base vom Schmelzpunkt 198° ist, wie bereits in der Überschrift angegeben, das Diphenyldiiminotetrahydromiazthiol, welches schon früher von Hector[1] durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylsulfoharnstoff in Gegenwart von Salzsäure erhalten worden ist.

Hector gibt für dieses Produkt als F. P. allerdings 181° an, indessen beruht diese Angabe auf einem Irrtum, da bei einer Neudarstellung der Base nach den Angaben

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 22, 1176; 25, Ref. 799; Oeversigt af Kongl. Vetenskaps Akademiens förhandlingar 1892, S. 79.

Hectors die auf diese Weise gewonnene Verbindung den Schmelzpunkt 198° zeigte und ein Mischschmelzpunkt mit unserer Base keine Depression ergab.

Außer diesen analytischen und Schmelzpunktdaten sprechen aber die folgenden zu beschreibenden Versuche durchaus für die Identität beider Produkte, da unser Oxydationsprodukt genau dieselben Derivate liefert, die Hector[1] beschrieben hat.

**Acetyldiphenyldiimino-Tetrahydromiazthiol.**

$C_{16}H_{14}N_4SO$.

Die Base vom Schmelzpunkt 198° wird in Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, wobei das Acetylderivat ausfällt. Aus Alkohol umkristallisiert bildet es weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 240°. Hector gibt für sein Acetylderivat 233° als Schmelzpunkt an.

0,0794 g ergaben 0,1790 g $CO_2$ und 0,0374 g $H_2O$.
0,1126 g ergaben 18,2 ccm N bei 21° und 750 mm Druck.
0,1011 g ergaben 0,0780 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| | $C_{16}H_{14}N_4SO$: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 192 | 61,94% | 61,48% |
| $H_{14}$ | = 14 | 4,42% | 5,27% |
| $N_4$ | = 56 | 18,07% | 18,06% |
| S | = 32 | 10,32% | 10,59% |
| O | = 16 | 5,15 | |
| | 310 | 100,00% | |

[1] l. c.

### $CS_2$-Additionsprodukt.

$C_{15}H_{12}N_4S_3$.

Das Diphenyl-Diimino-Tetrahydromiazthiol wird in Alkohol gelöst und in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff im Überschuß versetzt. Zuerst färbt sich die Flüssigkeit gelb und läßt auf Zusatz von mehr Schwefelkohlenstoff ein Produkt ausfallen, welches nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, glänzende, in Wasser unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 162° darstellt. Hector gibt für sein Produkt keinen Schmelzpunkt an.

0,1044 g ergaben 0,2078 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| $C_{15}H_{12}N_4S_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| S = 27,90% | 27,33%. |

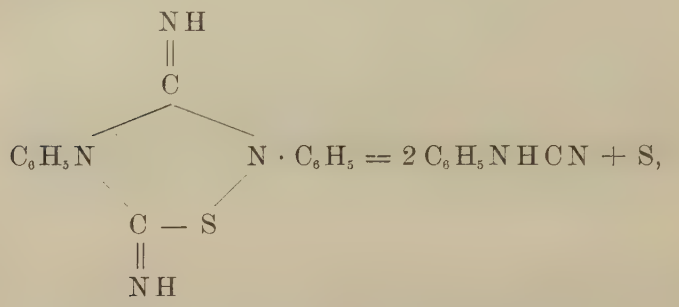
Das Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukt wird durch Natronlauge bei Wasserbadtemperatur nicht verändert. Auch beim Versuch, dasselbe zu benzylieren, erhält man das Ausgangsmaterial zurück.

Demnach wirkt also p-Toluolsulfochlorid auf Phenylsulfoharnstoff nicht anders als Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung nach Hector[1] und als Brom in alkoholischer Lösung nach Hugershoff. Bei allen diesen Reaktionen entsteht neben Schwefel das Miazthiolderivat von Hector. Man darf wohl das Auftreten von elementarem Schwefel dahin deuten, daß das Miazthiol ein sekundäres Produkt der Reaktion ist, welches durch den Zerfall des primär gebildeten Disulfides entsteht.

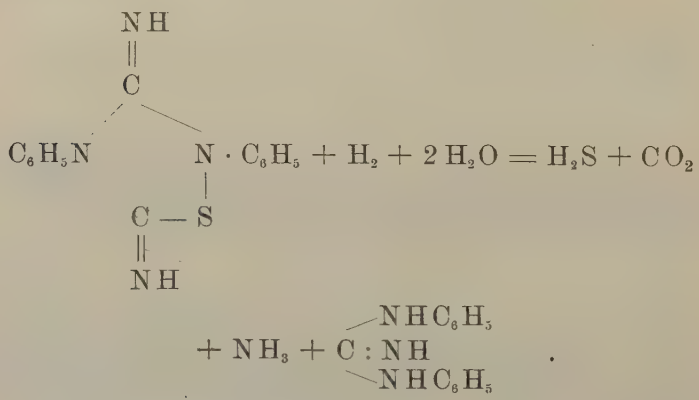
Daß dem Miazthiol die Formel zukommt, welche ihm Hector zugeschrieben hat, ist nach den schönen

[1] l. c.

Untersuchungen dieses Autors[1] wohl nicht mehr zu bezweifeln. Für diese Konstitutionsformel spricht vor allem der Zerfall des Miazthiols in Schwefel und Phenylcyanamid bei der Einwirkung von Kalilauge.



am klarsten aber der Verlauf der Reduktion, bei welcher Diphenylguanidin, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak von Hector erhalten wurden.

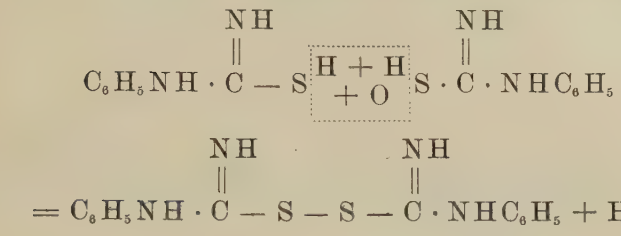


So dürfte die Oxydation des Phenylsulfoharnstoffs folgendermaßen zum Miazthiolderivat führen.

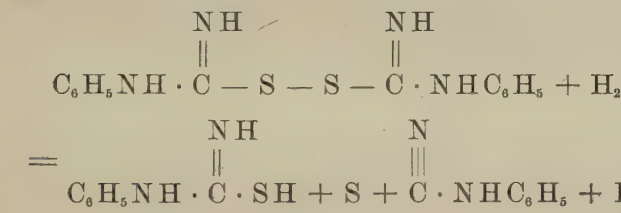
---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, Ref. 799, Oefversigt af Kongl. Vetensk. Akad. förh. 1892, S. 79.

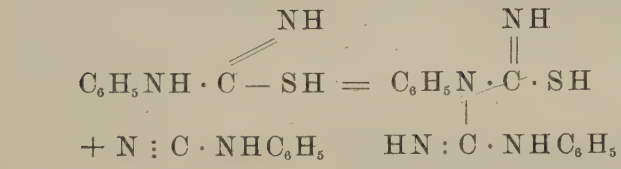
In erster Phase entsteht das hypothetische Disulfid:



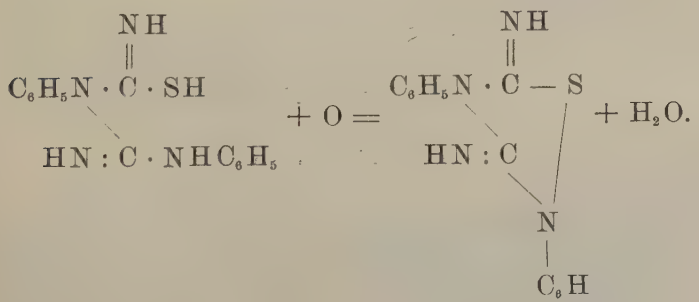
Dieses zerfällt dann sofort hydrolytisch nach der folgenden Gleichung:



Phenylsulfoharnstoff und Phenylcyanamid vereinigen sich:



und werden zuletzt zum Miazthiolderivat oxydiert:



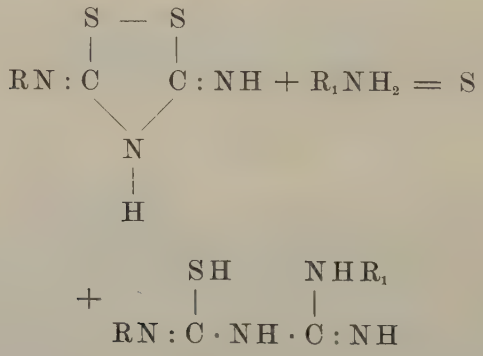
Möglicherweise verlaufen Vereinigung und Oxydation, die in den beiden letzten Gleichungen aufgeführt worden sind, nicht ohne einander, also in einem Prozeß.

## III. Einwirkung von Aminen und von Phenylhydrazin auf Thiurete.

Fromm hat in Gemeinschaft mit Vetter[1], Weller[2] und Baumhauer[3] auf Thiurete Amine einwirken lassen und dabei im besten Fall zwei verschiedene Produkte erhalten.

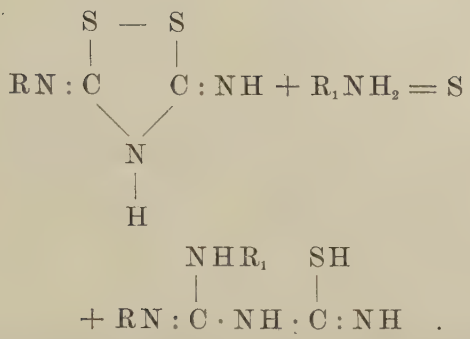
Da die Thiurete Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen sind, werden sie durch die Amine unter Abspaltung von Schwefel zerlegt. Bei dieser Spaltung kann sowohl das der Arylgruppe benachbarte Schwefelatom als auch das von ihr entfernter stehende abgespalten und durch den Aminrest ersetzt werden. So kommt es, daß bei dieser Reaktion zwei Produkte erhalten werden können.

1.

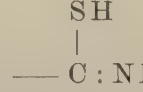


[1] Lieb. Annal. 356, 178.
[2] Lieb. Annal. 361, 302.
[3] Lieb. Annal. 361, 319.

2.



Diese beiden substituierten Guanidothioharnstoffe sind nun leicht durch Behandlung mit Benzylchlorid und Natronlauge zu unterscheiden. Während das erstere dabei glatt in ein Thiobenzylprodukt verwandelt wird, erleidet das letztere eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff an der endständigen Gruppe,



wobei es in ein disubstituiertes Dicyanamid übergeht. Praktisch lässt sich diese Schwefelwasserstoffabspaltung vorteilhafter mit Bleioxydnatron bewerkstelligen.

Da es Fromm und Weller bisher nur in einem einzigen Fall geglückt ist, die beiden theoretisch möglichen Spaltungsprodukte zu isolieren und zu charakterisieren, erschien es nützlich, die Zahl der Beispiele um einige zu vermehren.

## Versuche mit o-Anisylthiuret.

### o-Anisyldithiobiuret.

$C_9H_{11}N_3S_2O$.

Gleiche Gewichtsteile Persulfocyansäure und o-Anisidin werden in einer Porzellanschale innig zu einem Brei verknetet und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach

kurzer Zeit wird das Gemisch dünnflüssiger, um bald darauf zu einem Kristallkuchen zu erstarren. Dieser wird mit verdünntem Alkohol zur Entfernung überschüssigen Anisidins ausgewaschen und in etwa 10 %iger kalter Natronlauge gelöst, wobei abgeschiedener Schwefel sowie Di-o-anisylthioharnstoff ungelöst bleiben.

Man filtriert ab und versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure, wobei das o-Anisyldithiobiuret ausfällt. Gelblich-weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzpunkt 153°. In Wasser ist die Verbindung unlöslich.

0,1236 g ergaben 19,7 ccm N bei 19° und 731 mm Druck.

Berechnet für:

| $C_9H_{11}N_3S_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 17,43 % | 17,52 % |

Salzsaures o-Anisylthiuret.

$C_9H_9N_3S_2O + HCl$.

o-Anisyldithiobiuret wird mit Ferrichloridlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure so lange gekocht, bis die Lösung beim weitern Hinzufügen von Eisensalz dauernd rot gefärbt bleibt, womit die Oxydation beendet ist.

Man filtriert heiß ab und läßt erkalten. Das salzsaure o-Anisylthiuret scheidet sich dabei als gelbes Kristallpulver ab. Weitere Kristallisationen erhält man durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser und Fällen mit starker Salzsäure. Das so erhaltene Produkt enthält ein Molekül Kristallwasser und schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Das kristallwasserfreie Produkt, wie es nach längerm Verweilen im Exsikkator erhalten wird, zeigt den Schmelzpunkt 235°.

0,1959 g ergaben 26,9 ccm N bei 18° und 739 mm Druck.

Berechnet für:

| $C H_9 N_3 S_2 O + HCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 15,24% | 15,34% |

**Einwirkung von o-Anisidin auf o-Anisylthiuret.**

o-Anisylguanidio-o-anisylthioharnstoff.

$C_{16} H_{18} N_4 S O_2$.

20 g o-Anisylthiuretchlorhydrat (1 Molekulargewicht) werden unter Zusatz von etwa 50—60 ccm Alkohol mit 16,5 g o-Anisidin (2 Molekulargewichte) versetzt und kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist und sich reichlich Schwefel abgeschieden hat. Man filtriert heiß ab und läßt erkalten. Nach längerem Stehen, besonders durch starkes Abkühlen und Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab, scheidet sich ein weißes Produkt aus, das zur Entfernung des noch mit auskristallisierten Schwefels mit farblosem Schwefelammonium geschüttelt wird. In Alkohol schwerlösliche weiße, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 147°; in Wasser unlöslich.

Sollte der Stoff noch mit Spuren des isomeren Guanidothioharnstoffs verunreinigt sein, so genügt kurzes Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, um ihn von demselben zu befreien. In reinem Zustand spaltet er mit Bleioxydnatron keinen Schwefelwasserstoff ab.

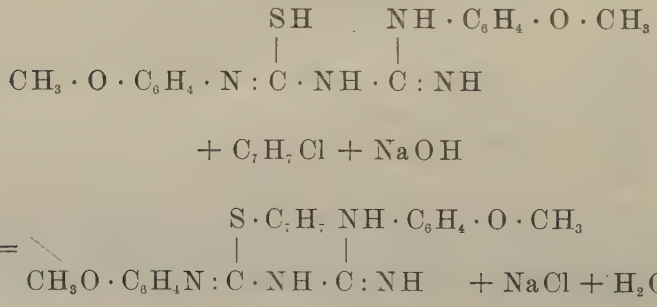
0,1421 g ergaben 21,1 ccm N bei 17° und 738 mm Druck.

0,1567 g ergaben 0,1150 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| | $C_{16}H_{18}N_4SO_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 192 | | |
| $H_{18}$ | = 18 | | |
| $N_4$ | = 56 | 16,97 % | 16,63 % |
| S | = 32 | 9,70 % | 10,08 % |
| $O_2$ | = 32 | | |
| | 330 | | |

Daß der eben beschriebenen Substanz die Konstitutionsformel eines o-Anisylguanido-o-anisylthioharnstoffs zukommt, läßt sich dadurch beweisen, daß sie durch Behandlung mit Benzylchlorid und Natronlauge in ein Thiobenzylprodukt übergeht:



$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad SH \qquad NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad\; | \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot NH \cdot C : NH \end{array}$$

$$+ C_7H_7Cl + NaOH$$

$$= \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad S \cdot C_7H_7 \quad NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\; | \\ CH_3O \cdot C_6H_4N : C \cdot NH \cdot C : NH \end{array} + NaCl + H_2O.$$

## o-Anisylguanido-o-anisyl-ψ-thiobenzylharnstoff.

$C_{23}H_{24}N_4SO_2$.

Ein Molekulargewicht o-Anisylguanido-o-anisylthioharnstoff wird mit einem Molekulargewicht Benzylchlorid und überschüssiger Natronlauge in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis reichlich Koch-

salz abgeschieden ist. Aus der alkoholischen Lösung fällt beim Abkühlen und Versetzen mit Wasser der o-Anisylguanido-o-anisyl-$\psi$-thiobenzylharnstoff aus. Rein schmilzt die Substanz bei 116°.

0,1066 g ergaben 12,5 ccm N bei 17° und 748 mm Druck.

Berechnet für:

| $C_{23}H_{24}N_4SO_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 13,33 % | 13,34 % |

Salzsaurer Di-o-anisylguanidothioharnstoff.

$C_{16}H_{18}N_4SO_2 + HCl$.

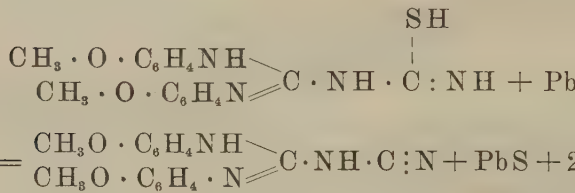
Bei der Einwirkung von o-Anisidin auf o-Anisylthiuret entsteht neben dem erwähnten o-Anisylguanido-o-anisylthioharnstoff noch eine isomere Verbindung, welche in Form ihres salzsauren Salzes aus der Mutterlauge gewonnen werden kann. Schüttelt man diese mit Wasser und Äther und behandelt die ätherische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Salz der neuen Verbindung ab; durch Lösen in Wasser und Fällen mit starker Salzsäure wird der Stoff gereinigt. Weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 205°. Die Base dieses Salzes wurde nur ölig erhalten.

0,1123 g ergaben 0,2162 g $CO_2$ und 0,0538 g $H_2O$.
0,1785 g ergaben 24,2 ccm N bei 18° und 730 mm Druck.
0,1305 g ergaben 0,0512 g AgCl und 0,0858 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| $C_{16}H_{18}N_4SO_2 + HCl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{16} = 192$ | 52,39 % | 52,51 % |
| $H_{19} = 19$ | 5,18 % | 5,36 % |
| $N_4 = 56$ | 15,28 % | 14,96 % |
| $S = 32$ | 8,73 % | 9,02 % |
| $O_2 = 32$ | 8,73 % | |
| $Cl = 35,5$ | 9,69 % | 9,70 % |
| 366,5 | 100,00 % | |

Der Beweis dafür, daß der Base des Salzes die Formel eines Di-o-anisylguanidothioharnstoffs zuzusprechen ist, liegt darin, daß der neue Stoff beim Kochen mit Bleioxydnatron das Di-o-anisyldicyandiamid liefert.



Di-o-anisyldicyanamid.

$C_{16}H_{16}N_4O_2$.

Di-o-anisylguanidothioharnstoffchlorhydrat wird mit einer klaren alkoholischen Bleioxydnatronlösung am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis auf weiteren Zusatz von Bleisalz kein Beisulfid mehr abgeschieden wird. Die Reaktion ist dann nach einigen Stunden beendet. Man filtriert heiß ab und versetzt das Filtrat mit viel Wasser. Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 168°, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

0,1060 g ergaben 0,2518 g $CO_2$ und 0,0572 g $H_2O$.
0,1160 g ergaben 20,1 ccm N bei 21° und 732 mm Druck.

Berechnet für:

| $C_{16}H_{16}N_4O_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{16} = 192$ | 64,87 % | 64,78 % |
| $H_{16} = 16$ | 5,40 % | 6,03 % |
| $N_4 = 56$ | 18,92 % | 18,88 % |
| $O_2 = 32$ | 10,81 % | |
| 296 | 100,00 % | |

Die Entziehung von Schwefelwasserstoff durch Bleioxydnatron ist hier wie in den folgenden Fällen recht schwierig und liefert wenig erfreuliche Ausbeuten an den Diarylcyandiamiden. Der Grund liegt höchstwahrscheinlich darin, daß das Dicyandiamidderivat durch das lang andauernde Kochen in alkalischer Lösung zerstört wird.

Das nicht substituierte Dicyandiamid

$$\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot C : N$$

hat Pellizari[1] mit Phenylhydrazin kondensiert. Bei dieser Reaktion wird Ammoniak abgespalten, und es entstehen Guanazole oder Triazole.

Daher lag die Möglichkeit nahe, auch die substituierten Dicyandiamide in analoger Weise mit Phenylhydrazin zu kondensieren. Beim Zusammenschmelzen des Di-o-anisyldicyandiamids mit salzsaurem Phenylhydrazin tritt auch in der Tat eine Reaktion ein; indessen hat die Schwierigkeit der Beschaffung genügenden Ausgangsmaterials eingehendere Untersuchungen des Endproduktes unmöglich gemacht. Es wurden nur geringe Mengen eines Pikrates, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt, isoliert.

[1] B. 24, Ref. 649; B. 27, 583; Gazz. chim. it. 24, 1, 481—498.

0,0970 g ergaben 13,2 ccm N bei 13° und 736 mm Druck.

Gefunden:

N 15,50%

Dieser Stickstoffgehalt stimmt mit keinem der erwarteten Produkte überein.

**Einwirkung von Phenylhydrazin auf o-Anisylthiuret.**

Fromm und Vetter[1] haben zum erstenmal gezeigt, daß auch Phenylhydrazin auf Thiurete unter Schwefelabspaltung einwirkt. Auch bei dieser Reaktion sind im günstigsten Fall zwei Produkte isoliert worden, während man theoretisch wohl vier hätte voraussehen können. Von dieser Theorie wird weiter unten die Rede sein. Alle Reaktionsprodukte, welche bisher aus Thiureten und Phenylhydrazin erhalten worden sind, verlieren beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren Schwefelwasserstoff und gehen in Triazole über.

Ein Molekulargewicht salzsaures o-Anisylthiuret wird unter Zusatz von Alkohol mit zwei Molekulargewichten Phenylhydrazin unter Rückflußkühlung so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen und reichlich Schwefel ausgefallen ist. Man filtriert heiß ab und läßt erkalten. Neben Schwefel kristallisiert dann salzsaures Phenylhydrazin aus, dem eine kleine Menge einer andern Substanz beigemengt ist. Versetzt man die alkoholische Mutterlauge mit viel Äther, so fällt noch weiteres salzsaures Phenylhydrazin aus. Die in der alkoholisch-ätherischen Lösung enthaltenen Reaktionsprodukte sind wegen ihrer öligen Beschaffenheit nicht zu isolieren.

[1] Lieb. Annal. 356, 178.

Doch kann man aus dem Reaktionsprodukt durch Behandlung mit Alkali Schwefelwasserstoff abspalten und zwei Triazole isolieren, ein Beweis dafür, daß auch bei dieser Reaktion zwei Produkte aus Thiuret und Phenylhydrazin entstanden sind.

**Salzsaures 1-Phenyl-3-o-anisido-5-amidotriazol.**

$C_{15}H_{15}N_5O + HCl + H_2O$.

Die alkoholische Mutterlauge der obigen Reaktion wird alkalisch gemacht und zur Entfernung des noch vorhandenen Phenylhydrazins mit Wasserdampf behandelt. Am Boden der wässerigen alkalischen Flüssigkeit hinterbleibt ein dunkles Öl, welches beim Abkühlen fest wird. Durch Kochen dieses Öls mit verdünnter Salzsäure geht ein großer Teil in Lösung, aus welcher beim Abkühlen das salzsaure 1-Phenyl-3-o-anisido-5-amidotriazol auskristallisiert. Aus Wasser umkristalliert, stellt das Salz lange weiße Nadeln dar vom Schmelzpunkt 228°. Es enthält ein Molekül Kristallwasser.

0,0930 g ergaben 0,1846 g $CO_2$ und 0,0431 g $H_2O$.
0,0950 g ergaben 17,8 ccm N bei 18° und 748 mm Druck.
0,1370 g ergaben 0,0575 g AgCl.

Berechnet für:

| $C_{15}H_{15}N_5O + HCl + H_2O$: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{15}$ | = 180 | 53,65 % | 54,13 % |
| $H_{18}$ | = 18 | 5,36 % | 5,18 % |
| $N_5$ | = 70 | 20,87 % | 21,19 % |
| $O_2$ | = 32 | 9,54 % | |
| Cl | = 35,5 | 10,58 % | 10,38 % |
| | 335,5 | 100,00 % | |

Kristallwasserbestimmung.

0,2590 g ergaben 0,0145 g Gewichtsverlust.

| Berechnet für: | |
|---|---|
| $C_{15}H_{15}N_5O + HCl + H_2O$: | Gefunden: |
| $H_2O$ 5,36 % | 5,60 % |

Ein pikrinsaures Salz dieses Triazols stellt rote Nadeln vom Schmelzpunkt 250° dar.

**Pikrinsaures 1-Phenyl-3-amido-5-o-anisidotriazol.**

$C_{15}H_{15}N_5O + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Aus der Mutterlauge des vorhergehenden Produktes kann man das isomere Triazol erhalten. Dampft man erstere nämlich auf dem Wasserbad zum großen Teil ein, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz dieser Base aus. Da dasselbe aber in Wasser und Alkohol, die zugehörige Base in Alkohol sehr leicht löslich und deshalb schwer zu reinigen ist, so wird zweckmäßig das prikrinsaure Salz der Base in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet das pikrinsaure 1-Phenyl-3-amido-5-o-anisidotriazol gelbe undeutliche Kristalle vom Schmelzpunkt 169°. In Wasser ist das Salz schwerer löslich als in Alkohol.

0,1356 g ergaben 26,1 ccm N bei 14° und 748 mm Druck.

| Berechnet für: | |
|---|---|
| $C_{15}H_{15}N_5O + C_6H_2(NO_2)_3OH$ | Gefunden: |
| N 22,01 % | 22,17 % |

Die Bezeichnung des ersten Produktes als 1-Phenyl-3-o-anisido-5-amidotriazol und des zweiten als 1-Phenyl-3-amido-5-o-anisidotriazol ist eine willkürliche und gründet sich lediglich auf Analogie mit den Verbindungen, welche Vetter auf ähnliche Weise erhalten hat. Auch in dem von Vetter beschriebenen Falle ist die Bestimmung der Konstitution der Stoffe keine endgültige. Es ist allerdings wohl nicht daran zu zweifeln, daß den beiden Verbindungen die ihnen zugeschriebenen Formeln zukommen. Zweifelhaft ist nur die Verteilung der beiden Formeln auf die beiden isomeren Stoffe.

### Versuche mit p-Phenetylthiuret.

Das p-Phenetylthiuret ist bereits von Fromm und Vetter[1] dargestellt und zu Spaltungen mit Anilin und Phenylhydrazin verwendet worden. Eine Spaltung mit Phenetidin ist noch nicht ausgeführt worden. Hierbei entstehen zwei Produkte; abweichend von den bisher beobachteten Fällen ist hierbei das leichter lösliche das Produkt, welches bei der Benzylierung ein Thiobenzylprodukt liefert.

### Di-p-phenetylguanidothioharnstoff.

$C_{18}H_{22}N_4SO_2$.

32 g salzsaures p-Phenetylthiuret werden unter Zusatz von 80—90 ccm Alkohol mit 27 g p-Phenetidin am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis reichlich Schwefel ausgefallen ist. Von diesem filtriert man heiß ab und schüttelt das Filtrat mit Wasser und Äther bis alles im Äther gelöst ist.

Letzteren läßt man verdunsten und kristallisiert das ausgefallene Produkt aus Alkohol um. Hierbei kommt zuerst Di-p-phenetylguanidothioharnstoff in weißen

[1] Lieb. Annal. 356, 178.

Nadeln heraus, die rein bei 142° schmelzen. Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt kristallwasserfrei bei 167°.

Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.

0,1051 g ergaben 0,2113 g $CO_2$ und 0,0596 g $H_2O$.
0,1037 g ergaben 13,3 ccm N bei 19° und 748 mm Druck.
0,1454 g ergaben 0,0504 g AgCl und 0,0824 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| $C_{18}H_{22}N_4SO_2 + HCl$: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{18}$ = | 216 | 54,75 % | 54,83 % |
| $H_{23}$ = | 23 | 5,83 % | 6,35 % |
| $N_4$ = | 56 | 14,20 % | 14,43 % |
| S = | 32 | 8,11 % | 7,78 % |
| $O_2$ = | 32 | 8,11 % | |
| Cl = | 35,5 | 9,00 % | 8,57 % |
| | 394,5 | 100,00 % | |

Längeres Kochen der Lösung des Salzes ist zu vermeiden, da dabei schon Zersetzung eintritt, indem Schwefelwasserstoff entweicht.

Daß dem obengenannten Stoff die Formel eines Di-p-phenetylguanidothioharnstoffs zukommt, ist dadurch zu beweisen, daß er mit Bleioxydnatron in das Di-p-phenetyldicyandiamid verwandelt werden kann.

### Di-p-phenetyldicyandiamid.

$C_{18}H_{20}N_4O_2$.

Di-p-phenetylguanidothioharnstoff wird in alkoholischer Lösung mit Bleioxydnatron längere Zeit gekocht, wobei sich reichlich Bleisulfid bildet. Wenn die Ent-

schwefelung vollständig zu Ende ist, filtriert man ab und versetzt die alkoholische Lösung mit viel Wasser. Das ausgefallene Produkt wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zeigt dann den Schmelzpunkt 176°. Feine weiße Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich sind.

0,1036 g ergaben 16,0 ccm N bei 21° und 738 mm Druck.

Berechnet für:

| $C_{18}H_{20}N_4O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 17,28% | 16,98% |

**p-Phenetylguanido-p-phenetylthioharnstoff.**

$C_{18}H_{22}N_4SO_2$.

Aus der Mutterlauge des Di-p-phenetylguanidothioharnstoffs gewinnt man den p-Phenetylguanidothioharnstoff beim Verdunstenlassen der Lösung.

Weiße, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

0,1108 g ergaben 0,2432 g $CO_2$ und 0,0628 g $H_2O$.
0,1197 g ergaben 16,8 ccm N bei 22° und 748 mm Druck.
0,1241 g ergaben 0,0810 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| | $C_{18}H_{22}N_4SO_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{18}$ = 216 | 60,34% | 59,86% |
| $N_{22}$ = 22 | 6,14% | 6,34% |
| $N_4$ = 56 | 15,64% | 15,56% |
| S = 32 | 8,94% | 8,96% |
| $O_2$ = 32 | 8,94% | |
| 358 | 100,00% | |

Auch hier wurde der p-Phenetylguanido-p-phenetylthioharnstoff zum Nachweis seiner Konstitution in sein Thiobenzylprodrukt verwandelt.

**p-Phenetylguanido-p-phenetyl-$\psi$-thiobenzylharnstoff.**

$C_{25}H_{28}N_4SO_2$.

Ein Molekulargewicht p-Phenetylguanido-p-phenetylthioharnstoff wird in alkoholischer Lösung mit einem Molekulargewicht Benzylchlorid und Natronlauge am Rückflußkühler erhitzt, bis sich Kochsalz abgeschieden hat. Von diesem filtriert man heiß ab und läßt das Filtrat erkalten. Das ausgefallene Produkt zeigt, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 180°.

0,1060 g ergaben 12,2 ccm N bei 21° und 738 mm Druck.

Berechnet für:

| $C_{25}H_{28}N_4SO_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 12,50% | 12,65% |

**Einwirkung von Anilin auf p-Phenetylthiuret.**

Fromm und Vetter haben bei der Einwirkung von Anilin auf p-Phenetylthiuret ebenso wie bei der Einwirkung von p-Phenetidin auf Phenylthiuret nur je einen Stoff isoliert und sind dadurch zu der Meinung gekommen, daß bei allen diesen Reaktionen stets nur eine Verbindung gebildet würde. Durch die Untersuchungen von Fromm und Weller hat sich jedoch gezeigt, daß diese Meinung irrig ist, und es war daher notwendig, die Versuche von Fromm und Vetter zu wiederholen, um mit verbesserten Methoden nach dem eventuellen zweiten Produkt zu suchen.

**Phenylguanido-p-phenetylthioharnstoff.**

$C_{16}H_{18}N_4SO$.

16 g salzsaures p-Phenetylthiuret (1 Molekulargewicht) werden unter Zusatz von 40—50 ccm Alkohol mit 9,5 g Anilin (2 Molekulargewichte) unter Rückflußkühlung erhitzt. Dir Lösung wird anfänglich klar und scheidet dann Schwefel aus. Von diesem filtriert man heiß ab und läßt das Filtrat erkalten. Das zuerst auskristallisierende Produkt wird zur Entfernung des noch mit ausgefallenen Schwefels mit frisch bereitetem Schwefelammonium behandelt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Feine weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 184°. Vetter gibt für seine Verbindung als F. P. 170° an, vielleicht weil letztere noch mit dem isomeren Produkt verunreinigt war. Rein spaltet der Phenylguanido-p-phenetylthioharnstoff mit Bleioxydnatron keinen Schwefelwasserstoff ab. In Wasser ist er unlöslich.

0,1078 g ergaben 0,2435 g $CO_2$ und 0,0570 g $H_2O$.
0,1050 g ergaben 16,1 ccm N bei 15° und 752 mm Druck.
0,1445 g ergaben 0,1122 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| $C_{16}H_{18}N_4SO$: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 192 | 61,15 % | 61,60 % |
| $H_{18}$ | = 18 | 5,73 % | 5,91 % |
| $N_4$ | = 56 | 17,83 % | 17,68 % |
| S | = 32 | 10,19 % | 10,67 % |
| O | = 16 | 5,10 % | |
| | 314 | 100,00 % | |

Zum Nachweis, daß vorliegende Verbindung mit der von Vetter dargestellten identisch sei, wurde nach

dessen Angaben die Benzylverbindung daraus dargestellt und als deren Schmelzpunkt 168° gefunden. Vetter gibt 166° an.

**Salzsaurer Phenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff.**

$C_{16}H_{18}N_4SO + HCl + H_2O$.

Aus der Mutterlauge der vorhergehenden Verbindung läßt sich noch ein zweites Produkt isolieren. Schüttelt man diese nämlich mit Wasser und Äther und leitet in die ätherische Lösung gasförmige Salzsäure, so fällt, besonders beim Abkühlen, ein Salz aus, das leicht zu reinigen ist, indem man es in heißem Wasser löst und mit Salzsäure niederschlägt. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da hierbei schon leicht Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Der salzsaure Phenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff kristallisiert in gelblichweißen, sehr stark verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 113—114°, die ein Molekül Kristallwasser enthalten. Mit Bleioxydnatron spaltet der Stoff Schwefelwasserstoff ab. Die zugehörige Base schmilzt bei 137°.

0,1039 g ergaben 0,2002 g $CO_2$ und 0,0539 g $H_2O$.
0,1008 g ergaben 13,5 ccm N bei 19° und 748 mm Druck.
0,1219 g ergaben 0,0480 g $AgCl$ und 0,0747 g $BaSO_4$.

Berechnet für:

| $C_{16}H_{18}N_4SO + HCl + H_2O$: | | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 192 | 52,11 % | 52,43 % |
| $H_{21}$ | = 21 | 5,70 % | 5,80 % |
| $N_4$ | = 56 | 15,20 % | 15,07 % |
| S | = 32 | 8,68 % | 8,41 % |
| $O_2$ | = 32 | 8,68 % | |
| Cl | = 35,5 | 9,63 % | 9,74 % |
| | 368,5 | 100,00 % | |

Die Verbindung entsteht leider in so geringer Menge, daß es nicht angängig war, das Dicyandiamidderivat daraus herzustellen.

**Einwirkung von p-Phenetidin auf Phenylthiuret.**

p-Phenetylguanidophenylthioharnstoff.

$C_{16}H_{18}N_4SO$.

13 g salzsaures Phenylthiuret (ein Molekulargewicht) werden unter Zusatz von etwa 50 ccm Alkohol mit 13,5 g p-Phenetidin (zwei Molekulargewichten) unter Rückfluß erhitzt, bis aus der anfangs klar gewordenen Lösung reichlich Schwefel ausgefallen ist. Nachdem von diesem abfiltriert ist, kristallisiert aus dem Filtrat p-Phenetylguanidophenylthioharnstoff mit elementarem Schwefel vermischt aus. Durch Schwefelammonium wird er von diesem befreit und dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 158°. Vetter gibt für seine Verbindung 168° als Schmelzpunkt an. Vielleicht liegt dabei eine Verwechslung mit dem unten beschriebenen salzsauren Salz dieser Base vor, das bei 168° schmilzt. Rein gibt die Verbindung mit Bleioxydnatron gekocht kein Bleisulfid.

0,1009 g ergaben 16,2 ccm N bei 19° und 742 mm Druck.

Berechnet für:

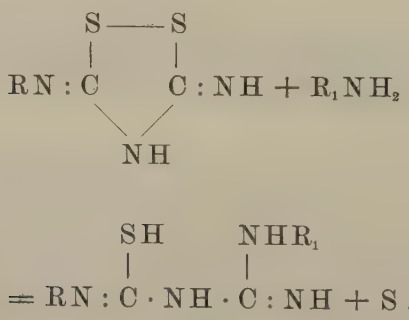
| $C_{16}H_{18}N_4SO$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 17,83% | 17,93% |

Daß unsere Base vom Schmelzpunkt 158° identisch ist mit der von Vetter dargestellten, wurde dadurch

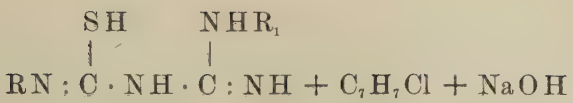
bewiesen, daß sie sich benzylieren ließ und dasselbe Thiobenzylprodukt lieferte, das Vetter dargestellt hat und für welches er als Schmelzpunkt 230° angab. Gleichzeitig ist diese Benzylierung ein Beweis dafür, daß wir es mit einem p-Phenetylguanidophenylthioharnstoff zu tun haben.

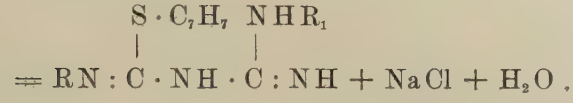
Es wurde entsprechend den früheren Versuchen unternommen, aus der Mutterlauge der obengenannten Base die isomere zu erhalten. Hierbei konnte aber nur ein salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 168° isoliert werden, welches rein auch keinen Schwefelwasserstoff auf die erwähnte Methode abspaltet. Dieses Salz ist aber das salzsaure Salz der Base vom Schmelzpunkt 158°, wie sich durch Überführung in diese und Mischschmelzpunkt nachweisen läßt.

Die Untersuchungen von vier Fällen, in denen Arylamine auf Arylthiurete eingewirkt haben, hat gezeigt, daß in allen vier Fällen die Reaktion sicher nach der folgenden Gleichung verläuft:

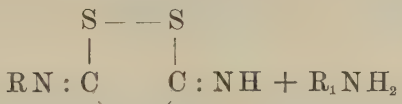


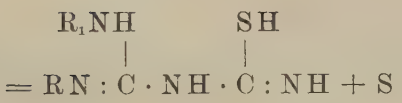
Nach dieser Gleichung entstehen Arylguanidoarylthioharnstoffe, welche sich durch Benzylchlorid und Natronlauge am Schwefel benzylieren lassen.



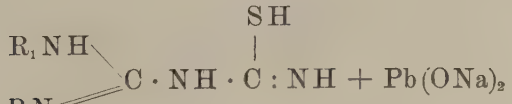


Die Untersuchung hat aber auch gezeigt, daß die Einwirkung der Amine auf die Thiurete in drei Fällen sicher, im vierten Fall wahrscheinlich auch nach der folgenden Gleichung verläuft:





Nach dieser Reaktion entstehen Diarylguanidothioharnstoffe, welche durch Bleioxydnatron in Diaryldicyandiamide übergehen.

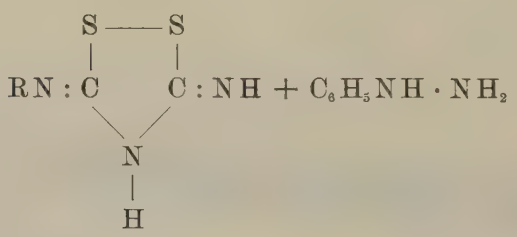


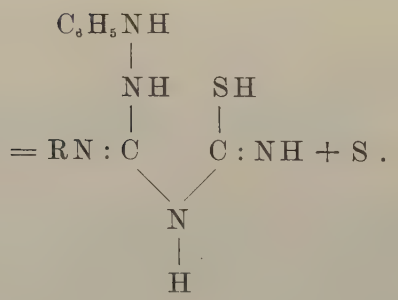
Im allgemeinen entstehen die Arylguanidoarylthioharnstoffe als Hauptprodukte und die Diarylguanidothioharnstoffe als Nebenprodukte der Reaktion; bei der Einwirkung von o-Anisidin auf o-Anisylthiuret kehrt sich dieses Verhältnis um. Im allgemeinen sind außerdem die Arylguanidoarylthioharnstoffe in Alkohol schwerer löslich als die Isomeren und kristallisieren daher aus dem Reaktionsprodukt zuerst aus. Bei der Einwirkung von p-Phenetidin auf p-Phenetylthiuret kehrt sich aber auch dieses Verhältnis um.

## Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Phenetylthiuret.

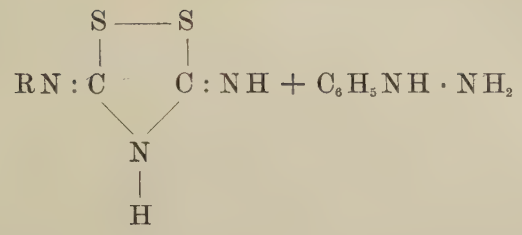
Theoretisch können bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Arylthiurete vier Produkte entstehen:

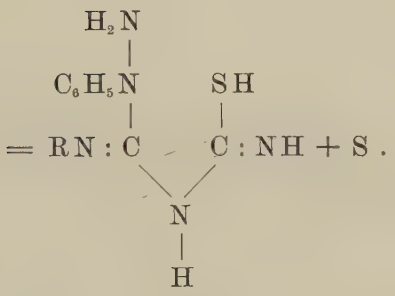
1.



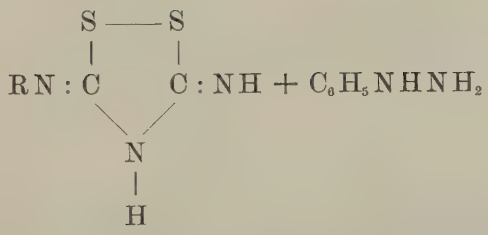


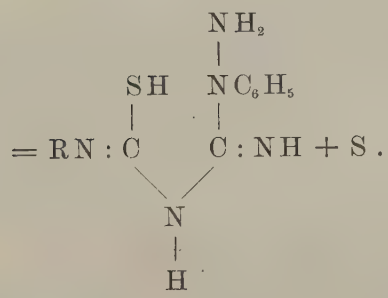
2.



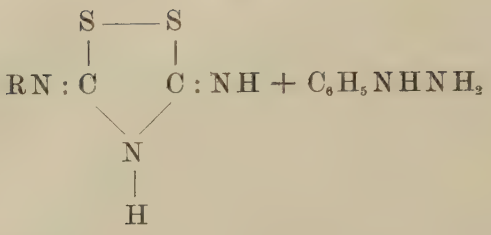


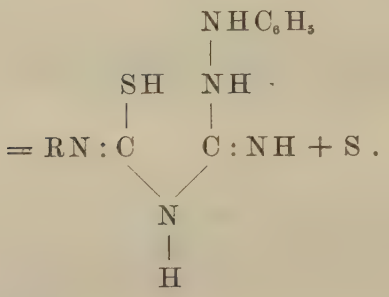
3.





4.





Fromm und Vetter[1] haben bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Phenetylthiuret zwei dieser Stoffe isolieren können. Da sie noch von der Ansicht ausgingen, daß stets nur der von der Arylgruppe entfernter stehende Schwefel abgespalten würde, haben sie geglaubt, von den obigen Gleichungen 1. und 2. streichen zu dürfen. Durch die Untersuchungen von Fromm und Weller[2] und die der vorliegenden Arbeit hat sich aber ergeben, daß durch Amine sowohl das nähere als auch das entferntere Schwefelatom abgespalten werden kann, und hieraus ergibt sich weiter, daß alle vier obigen Gleichungen zu Recht bestehen.

Fromm und Weller haben im übrigen ein neues Mittel aufgefunden, wenigstens teilweise zwischen den vier Formeln, welche sich aus den vier Gleichungen ergeben, zu entscheiden. Sie fanden, daß das Reaktions-

[1] Lieb. Annal. 356, 178.
[2] Lieb. Annal. 361, 302.

produkt, welches aus Phenylhydrazin und p-Tolylthiuret entsteht, mit Benzaldehyd reagiert und eine Benzylidenverbindung liefert. Eine solche Reaktion ist wohl nur mit denjenigen Produkten zu erwarten, welche nach den obigen Gleichungen 2. und 3. entstehen.

Die Anwendung dieser neuen Reaktion versprach besondere Vorteile bei der Untersuchung der Produkte aus Phenylhydrazin auf p-Phenetylthiuret, weil es in diesem Falle wie oben erwähnt, geglückt ist, wenigstens zwei der vier möglichen Produkte zu isolieren.

Daher wurden die entsprechenden Versuche von Fromm und Vetter wiederholt.

### Anilguanido-p-phenetylthioharnstoff.

$C_{16}H_{19}N_5SO$.

Diese Verbindung wurde nach Vetters[1] Angaben dargestellt, und zwar verfährt man am besten dabei so, daß man auf 16 g salzsaures p-Phenetylthiuret und 11 g Phenylhydrazin 50—60 ccm Alkohol anwendet. Beim Erkalten des Reaktionsproduktes scheiden sich dann reichlich Kristalle aus, die wie die Untersuchung ergab, aus zwei isomeren substituierten Guanidothioharnstoffen und salzsaurem Phenylhydrazin bestehen. Von letzterm werden sie durch Schütteln oder Auswaschen mit Wasser befreit. Die beiden Stoffe können durch fraktionierte Kristallisation getrennt und gereinigt werden.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol kommt nämlich der viel schwerer lösliche Anilguanido-p-phenetylthioharnstoff in weißen Nadeln zuerst heraus, die rein bei 170° schmelzen. Vetter gibt 168° an.

0,1112 g ergaben 20,7 ccm N bei 18° und 750 mm Druck.

[1] Lieb. Annal. 356, 178.

Berechnet für:

| $C_{16}H_{19}N_5SO$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 21,28 % | 21,11 % |

Ein Versuch, diesen Stoff durch Kochen mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung in eine Benzylidenverbindung zu verwandeln, mißlang vollständig, indem das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen wurde. Dies zeigt, daß die eben erwähnte Verbindung nicht nach den Gleichungen 2. oder 3. entstanden sein kann, sondern nach den Gleichungen 1. oder 4. entstanden sein muß. Hier soll einstweilen in Übereinstimmung mit Vetter angenommen werden, daß Gleichung 4. die richtige ist. Der Stoff ist deshalb in der Überschrift entsprechend bezeichnet.

**Amidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff.**

$C_{16}H_{19}N_5SO$.

Aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung gewinnt man die isomere beim Verdunstenlassen des Alkohols. Rein stellt sie jedoch nicht, wie Vetter angibt, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 236° dar, sondern nadelförmige Kristalle, die bei 168° schmelzen. Vetter hat augenscheinlich ein mit salzsaurem Phenylhydrazin stark verunreinigtes Produkt, wenn nicht nur jenes Salz in Händen gehabt.

Trotz des geringen Unterschieds in den Schmelzpunkten der beiden isomeren Produkte, kann keine Verwechslung derselben vorliegen, da die Verschiedenheit in der Löslichkeit ganz beträchtlich ist.

0,1232 g ergaben 23,1 ccm N bei 19° und 750 mm Druck.

Berechnet für:

| $C_{16}H_{19}N_5SO$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 21,28 % | 21,16 % |

**Benzalamidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff.**

$C_{23}H_{23}N_5SO$.

Kocht man Amidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff unter Zusatz von wenig Alkohol mehrere Stunden unter Rückfluß mit der berechneten Menge Benzaldehyd, so kristallisiert beim Erkalten der Benzalamidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem er sehr leicht löslich ist, weiße, glänzende Blättchen darstellt, die bei 183° schmelzen.

0,1020 g ergaben 14,9 ccm N bei 21° und 737 mm Druck.

Berechnet für:

| $C_{23}H_{23}N_5SO$: | Gefunden: |
|---|---|
| N 16,02 % | 16,03 % |

Der Verlauf dieses Versuches zeigt, daß der Amidophenylguanido-p-phenetylthionharnstoff nicht nach den Gleichungen 1. und 4. entstanden sein kann, sondern nach den Gleichungen 2. oder 3. entstanden sein muß. In Übereinstimmung mit Vetter wird hier einstweilen angenommen, daß die Gleichung 3. die richtige ist. Dieser Gleichung entsprechend ist auch der Name Amidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff gewählt.

## Triazolbildung.

Fromm und Vetter haben gezeigt, daß ihr Anilguanido-p-phenetylthioharnstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in ein Triazol vom Schmelzpunkt

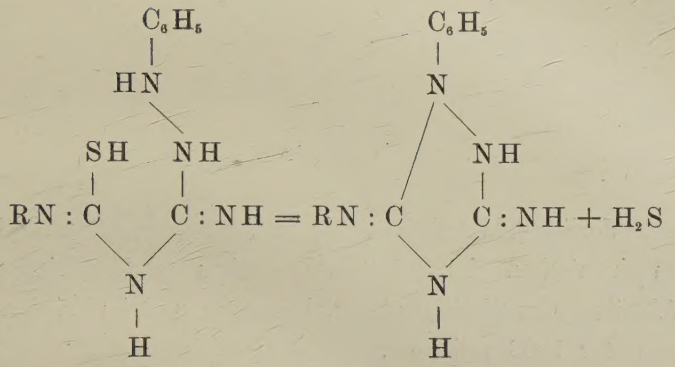
134° übergeht. Eine Wiederholung des Versuches ergab, daß dies in der Tat der Fall ist.

Fromm und Vetter haben ferner bei der Einwirkung von Alkalien auf das Rohprodukt ein zweites Triazol erhalten, welches in Gestalt des salzsauren Salzes vom Schmelzpunkt 175° isoliert wurde. Dieses Triazol mußte nach Fromm und Vetter aus dem Amidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff stammen.

Daß dies in der Tat der Fall ist, konnte nun recht gut gezeigt werden, nachdem der Amidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff vom Schmelzpunkt 168° zum erstenmal rein dargestellt war; denn dieser Stoff verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in der Tat in ein Triazol, dessen Chlorhydrat bei 179°, also nur 4° höher als von Vetter angegeben, schmilzt.

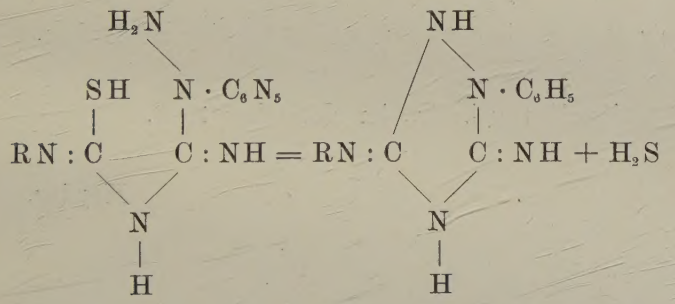
Die Tatsache, daß aus den beiden Zwischenprodukten zwei verschiedene Triazole entstehen, erlaubt ein weitere Wahl unter den oben erwähnten Gleichungen 1. bis 4. Die Zwischenprodukte können nun nach den Gleichungen 3. und 4. wie bisher angenommen oder nach den Gleichungen 1. und 2. entstanden sein. Es ist aber nicht möglich, daß die Zwischenprodukte etwa nach den Gleichungen 1. und 3. oder nach den Gleichungen 2. und 4. entstanden sind, denn die Produkte der Gleichungen 1. und 3. einerseits und die der Gleichungen 2. und 4. andererseits würden bei der Abspaltung von Schwefelwasserstoff dasselbe Triazol ergeben.

Bleibt man bei der Annahme von Vetter, gegen welche einstweilen kein stichhaltiger Grund erhoben werden kann, nämlich der, daß die Reaktion nach den Gleichungen 3. und 4. vor sich gegangen ist, so muß das Triazol vom Schmelzpunkt 134° nach der Gleichung:



entstanden sein und ist in Übereinstimmung mit Vetter als 1-Phenyl-3-amido-5-p-phenetidotriazol zu betrachten.

Dann muß aber auch gleichfalls in Übereinstimmung mit Vetter das Triazol, dessen salzsaures Salz bei 179° schmilzt, nach der folgenden Gleichung:



entstanden sein und ist als salzsaures 1-Phenyl-3-p-phenetido-5-amidotriazol zu bezeichnen.

Es sei aber noch einmal betont, daß die Gültigkeit der Gleichungen 1. und 2. keineswegs ausgeschlossen ist, und daß, falls diese die richtigen wären, die Namen der Zwischenprodukte geändert, die Namen der Triazole miteinander vertauscht werden müßten.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1908 im chemischen Universitätslaboratorium (philosophische Abteilung) zu Freiburg i. Br. begonnen und im Wintersemester 1909 vollendet.

Herrn Professor Dr. E. Fromm, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für die mir jederzeit gern gewährte liebenswürdige Unterstützung aus. Zugleich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann für das mir stets bewiesene Wohlwollen herzlich zu danken.

Freiburg i. Br., im November 1909.

**Heyder.**